UEBER DIE EINWIRKUNG

VERSCHIEDENER CHEMISCHER STOFFE

AUF DIE

THÄTIGKEIT DES MUNDSPEICHELS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

IN DER

MEDIZIN, CHIRURGIE UND GEBURTSHILFE

UNTER DEM PRÄSIDIUM

VON

DR. **P. VON GRÜTZNER,**
O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE, DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTS IN TÜBINGEN

DER

MEDIZINISCHEN FAKULTÄT IN TÜBINGEN

VORGELEGT VON

FRANZ KÜBEL
APPROB. ARZT AUS TÜBINGEN.

1902

UEBER DIE EINWIRKUNG

VERSCHIEDENER CHEMISCHER STOFFE

AUF DIE

THÄTIGKEIT DES MUNDSPEICHELS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

IN DER

MEDIZIN, CHIRURGIE UND GEBURTSHILFE

UNTER DEM PRÄSIDIUM

VON

DR. **P. VON GRÜTZNER,**
O. Ö. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE, DIREKTOR DES PHYSIOLOGISCHEN INSTITUTS
IN TÜBINGEN

DER

MEDIZINISCHEN FAKULTÄT IN TÜBINGEN

VORGELEGT VON

FRANZ KÜBEL
APPROB. ARZT AUS TÜBINGEN.

ACAD. MED. BIBL.

Gedruckt mit Genehmigung der medizinischen Fakultät
der Universität Tübingen.
Referent: Prof. Dr. **Paul von Grützner.**

Ueber die Einwirkung verschiedener chemischer Stoffe auf die Thätigkeit des Mundspeichels.

Von

cand. med. **F. Kübel** aus Tübingen.

(Mit 8 Textfiguren.)

Wie bekannt, ist bei vielen Geschöpfen, zu denen auch der Mensch zählt, der Mundspeichel mit einer Eigenschaft ausgestattet, die man als diastatische bezeichnet. Diese diastatische Eigenschaft besteht darin, dass Stärkekleister ausserordentlich schnell verflüssigt und in Dextrin und Zucker übergeführt wird. Bei anderen Geschöpfen, namentlich bei Fleischfressern, besitzt der Mundspeichel diese Eigenschaft nicht[1]). Es ist weiter bekannt, dass jedes Ferment, also auch das Ptyalin des menschlichen Mundspeichels, durch bestimmte Agentien in seiner Wirkung unterstützt, durch andere gehemmt wird. Wärme bis zu gewissen Graden fördert, Kälte setzt beispielsweise die Thätigkeit der meisten Fermente herab. Aehnlich wirken auch Salze, Säuren und Alkalien.

Da über die Wirkungen der letztgenannten Stoffe auf den Mundspeichel nur wenige, zum Theil nicht übereinstimmende Untersuchungen vorliegen, unternahm ich es gern, auf Anregung und unter Anleitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Grützner, diese Frage zu bearbeiten.

Nachstehende Untersuchungen sind im physiologischen Institut in Tübingen (mit einer grösseren Unterbrechung) seit Herbst 1897 bis Frühjahr 1899 angestellt worden.

Geschichtliches.

Die Angaben darüber, in welcher Reaction der Mundspeichel am besten auf gequollene Stärke einwirkt, lauten ausserordentlich

1) Grützner, Pflüger's Archiv für Physiologie Bd. 12 S. 285. 1876.

Um die Färbung ihrer Stärke nach abschätzen zu können, verfuhr ich ähnlich wie Grützner[1]) bei seiner colorimetrischen Pepsinbestimmung. Es wurden nämlich von einer 1 procentigen Kalibichromat-Lösung Verdünnungen hergestellt, so dass in dem Gläschen, das mit 1 bezeichnet wurde, sich die färbende Flüssigkeit zu der Wassermenge verhielt, wie 1:128,

im Gläschen 2 „ 1: 64,
„ „ 4 „ 1: 32,
„ „ 8 „ 1: 16,
„ „ 16 „ 1: 8. Der Unterschied in der Färbung der Gläschen war sehr bedeutend und stimmte namentlich in den helleren Nüancen mit der gelben Farbe der durch Kalilauge umgeänderten Zuckerstärkelösungen gut überein. Auch behielten die Farbegläschen, wenn man sie sorgfältig verschloss, ihre Farbe lange Zeit völlig unverändert, was ausserordentlich vortheilhaft war.

Wurde also beispielsweise bei einem Versuch ein mit Stärke und Speichel versetztes Gläschen nach der Kaliprobe in seiner Färbung dem Farbengläschen 1 gleichgefunden, ein zweites gleich dem Gläschen 4, so wusste man, dass in dem zweiten Gläschen ungefähr 4mal mehr Zucker enthalten war. So liess sich sehr schnell und sicher die ungefähre Menge des gebildeten Zuckers abschätzen; namentlich konnte man die oberen und unteren Farbengrenzen übersehen. Denn wenn ein Verdauungsgläschen nicht mit der Farbe eines Farbengläschens übereinstimmte, so konnte man doch stets sagen, zwischen welchen zwei Farbengläschen es sich befand[2]).

Andere einfachere Methoden, etwa die Filtrationsmethode von Grützner[3]) anzuwenden, empfahl sich desshalb nicht, weil namentlich grössere Salzmengen auf die Fluidität und demnach auch auf die Filtrierbarkeit der Stärkegemische einen störenden Einfluss aus-

1) Neue Untersuchungen über Bildung und Ausscheidung des Pepsins. Breslau 1875.

2) Da ich bei meinen ersten Versuchen die erwähnte Farbenscala noch nicht hatte, sondern die Farbenwerthe nur ungefähr bestimmte, habe ich mir nachträglich erlaubt, die Farbenwerthe der ersten Versuche auch auf die Kalibichromat-Farbenscala zu übertragen, so dass alle Versuche, wenn auch nicht ganz genau, so doch annähernd genau mit einander verglichen werden können. Die nachträglich zugesetzten Nummern der Farben sind in den Versuchstabellen eingeklammert.

3) Pflüger's Archiv Bd. 12 S. 285 (293). 1875.

übten. Auch die Trommer'sche, bezw. Fehling'sche Methode, oder andere ähnliche Methoden, konnte ich nicht anwenden, einmal, weil sie bei der Menge der zu untersuchenden Gläschen viel zu umständlich und ausserdem nicht ganz eindeutig gewesen wäre. Denn ich fand, dass bei einer stärkeren Salzconcentration ein starker flockiger Niederschlag entstand und die Ausfällung des Kupferoxyduls auch bei gleich viel Zuckergehalt durch die verschiedenen Salzmengen in unliebsamer Weise gestört wurde.

Hingegen konnte ich mich durch eine Reihe von Versuchen davon überzeugen, dass die von mir angewendeten Zusätze von Salzen, Basen oder Säuren zu Stärkezuckerlösungen keine Beeinträchtigung der Farbe bei der Kaliprobe hervorriefen. Die gleichen Zuckermengen lieferten unter sonst gleichen Bedingungen die gleichen Farbentöne. Folgende Versuche, welche jedesmal bei einem neu zu untersuchenden Reagens als Vorversuche angestellt wurden, mögen den Beweis dafür liefern.

Vorversuch.

Von einer 4 procentigen Stärkekleisterlösung, welche durch Einwirkung von Speichel theilweise in Zucker umgewandelt worden war, werden je 5 ccm in vier verschiedene Gläschen gegeben und diese in kochendes Wasser gestellt, um die Ptyalinwirkung aufzuheben und das Ferment zu zerstören. Dann werden die Gläschen mit verschiedenen Mengen von Kochsalz versetzt, so dass

Gläschen 1 enthält 5 ccm Stärkezuckergemisch + 5 ccm Wasser,
„ 2 „ 5 „ „ + 5 „ ½ normal Kochsalzlösung
„ 3 „ 5 „ „ + 5 „ 1 „ „
„ 4 „ 5 „ „ + 5 „ 2 „ „

Sodann erhält jedes Gläschen 2 ccm Kalilauge (10 %), worauf alle Gläschen in kochendes Wasser gestellt werden. Es zeigte sich, dass alle Gläschen gleich dunkelgelb gefärbt waren; ein Unterschied unter den einzelnen Gläschen in der Farbe war nicht vorhanden. Derselbe Versuch wurde mit Jod-, Brom- und Fluornatrium und -Kalium ebenfalls angestellt, mit demselben Erfolg. Es ergab sich also, dass die Verbindungen des Natriums und des Kaliums die Farben bei der Moore'schen Zuckerprobe nicht störend beeinflussten. Ganz ähnliche Versuche wurden mit den Basen und Säuren, die untersucht wurden, angestellt, wobei nirgends eine Störung der Moore'schen Probe beobachtet werden konnte.

Die Menge der umgesetzten Stärke aus der noch übrig gebliebenen Stärke, etwa mit der Jodreaction, zu bestimmen, sowie es Langley gethan, wäre wohl möglich, jedoch nicht einfach genug gewesen. Denn es war immer noch so viel Stärke, auch nach längerer Einwirkungszeit des Fermentes (20 Minuten) vorhanden, dass ohne be-

sondere Maassnahmen, wie Verdünnungen u. s. w., alle Gläschen nach Jodzusatz eine gleiche, tiefblaue Farbe zeigten. Ausserdem wurde auch hier bei den stärkeren Salzconcentrationen ein Niederschlag von Jodstärke beobachtet, der die Probe nicht unwesentlich störte.

Als zu zersetzendes Object benutzte ich gewöhnlich Weizenstärkekleister von 2%; doch ist bei jedem Versuch die Concentration der Stärke besonders angegeben, da die Verzuckerung derselben in hohem Maasse von ihrer Concentration und Bereitungsart abhängig ist.

Als diastatisches Ferment verwendete ich regelmässig eine Mischung meines Mundspeichels, der mit 1 Theil Wasser versetzt, filtrirt und mit 3 Theilen Glycerin gemischt wurde. Diese Mischung ist ausserordentlich leicht herzustellen und weil lange Zeit haltbar und sehr wirksam, wohl zu empfehlen. Gelegentlich kam auch das Extract aus einer Kaninchenparotis zur Verwendung. Das von einer bekannten Firma bezogene, in Glycerin gelöste „Ptyalin" stellte eine bräunliche Flüssigkeit dar und erwies sich im Vergleich zu dem selbst hergestellten als fast unwirksam.

Die Reaction des Stärkekleisters, der zu jedem Versuch frisch hergestellt wurde, und die Reaction des Speichelgemisches war immer gegenüber empfindlichem Lakmuspapier neutral.

Von den Salzen verwendete ich der Einfachheit halber die Halogenverbindungen des Natriums und des Kaliums. Was nun weiter die Concentration anlangt, so ist es nach den von Grützner[1]) angestellten Erwägungen selbstverständlich, dass ich nur äquimoleculare Mengen der genannten Salze mit einander verglichen habe. Würde man, was ich nebenbei bemerke, äquiprocentuale Lösungen in ihren Wirkungen vergleichen, so kämen ganz andere, aber in keinem innern Zusammenhang stehende Thatsachen heraus.

2. Wirkung des Kochsalzes auf die Umwandlung der Stärke durch Speichel.

Wie schon oben erwähnt, gibt O. Nasse an, dass Kochsalz in einer Concentration von 7,7% einmal einen hemmenden, das andere Mal einen fördernden Einfluss auf die Verzuckerung seines Stärkekleisters ausgeübt habe. Meine ersten nach dieser Richtung hin angestellten Versuche, von denen ich einige Beispiele folgen lasse, ergaben mir ebenfalls sehr schwankende Resultate. So zeigte sich

1) Grützner, Deutsche medicinische Wochenschrift 1893 Nr. 52 und Pflüger's Archiv für Physiologie Bd. 53 S. 83, 1893 u. a.

z. B. nach Versuch 1 und 2, dass schwächere Lösungen als $\frac{1}{1}$ Normallösung von NaCl (5,8 %) immer befördern, eine doppelt normale Lösung aber einmal förderte, das zweite Mal entschieden hemmte.

Bei Versuch 1 will ich die Art und Weise, wie bei allen Versuchen vorgegangen wurde, genau beschreiben, um dann bei den späteren Versuchen nur noch durch eine Uebersicht die Concentrationen der Stärke und Salze (oder Säuren und Basen), die Menge des Speichelgemisches und die Menge des gebildeten Zuckers resp. Farbe des Verdauungsgemisches kurz anzugeben.

Versuch 1.

In 6 gleichweite Reagenzgläschen werden je 5 ccm einer etwa 6procentigen Stärkekleisterlösung geschüttet. In jedes Gläschen kommen je 5 ccm verschieden concentrirter Kochsalzlösung. Dieses Gemenge wird dann gut umgeschüttelt, wobei jedes Gläschen seine Nummer vorher erhalten hat. Dann erhält jedes Gemisch einen Zusatz von 0,3 ccm obiger Speichelmischung, worauf wieder umgeschüttelt wird. Nun werden die Gläschen in einem Ständer bei Zimmertemperatur (20 ° C.) eine bestimmte Zeit (5—20 Minuten) der Einwirkung des Ptyalins ausgesetzt, wobei sie ruhig stehen gelassen werden. Nach der bestimmten Zeit, gewöhnlich nach 10 Minuten, erhält jedes Gläschen 2 ccm einer 1 1procentigen Kalilauge, worauf sie alle gleichzeitig in ein mit kochendem Wasser angefülltes, grösseres Gefäss verbracht werden. Hier verbleiben sie etwa 2 Minuten lang, während das Wasser weiter kocht, und erhalten durch die Siedetemperatur die specifische gelbe bis braungelbe Färbung. Der Werth der Farbe jedes einzelnen Gläschens wird nun gleich bestimmt und hiernach die Gläschen untereinander verglichen.

Ergebniss von Versuch 1.

Mit NaCl (58,4 Moleculargewicht) und Stärke von 3 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 6% in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Salzgehalt der Mischungen: Normal-	Salzgehalt der Mischungen: Procentual-	Erzielter Farbenton resp. Zuckergehalt nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	hellgelb (4)	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	braungelb (10)	Befördern alle.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,5 %	braungelb (9) weniger als Gläschen 2	
4	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	dunkelgelb (7) heller als Gläschen 3	
5	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	gelb (5)	
6	—	5 NaCl $\frac{4}{1}$ normal	—	$\frac{2}{1}$ n	11,6 %	gelb (4½), heller als Gl. 5, dunkler als Gl. 1[1])	

1) Betreffs der eingeklammerten Zahlen siehe oben Anmerkung auf S. 4.

Wie aus den Farben dieses Versuches leicht zu entnehmen ist, haben alle Kochsalzconcentrationen die Umsetzung des 3 procentigen Stärkekleisters in Zucker begünstigt, bei weitem am meisten aber Lösungen von 0,7—1,5 %.

Der folgende Versuch ist im Ganzen in gleicher Weise angestellt worden, nur wurde Stärkekleister von 4 % genommen, so dass also nach Zusatz der Salz- bezw. Wassermenge die Gemische 2 procentige Stärke enthielten.

Versuch 2.

Mit NaCl und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichel-Gemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton resp. Zuckergehalt nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	gelb (5)	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	braungelb (12)	Befördern.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,5 %	braungelb (11)	
4	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	dunkelgelb (7)	
5	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	hellgelb (4½)	Hemmen.
6	—	5 NaCl $\frac{4}{1}$ normal	—	$\frac{2}{1}$ n	11,6 %	hellgelb (4)	

Bei 2 procentiger Stärke hat eine Kochsalzconcentration von 5,8 % die Verzuckerung schon deutlich gehemmt, die schwächeren aber haben sie nach wie vor befördert.

Ehe ich zu den in den beiden obigen Versuchen besprochenen Ergebnissen gelangte, machte ich eine grosse Reihe von Versuchen, die mir, obwohl ich mir keines Fehlers beim Arbeiten bewusst war, doch fortwährend schwankende und wechselnde Resultate lieferten. Bald wirkte dieselbe Salzconcentration hemmend, bald förderte sie. Der einzige Unterschied der betreffenden Versuche bestand, worauf ich anfänglich, ebenso wie wahrscheinlich Nasse nicht genau achtete, in der verschiedenen Concentration der Stärkelösungen. Erst später kam ich bei meinen Versuchen mit Salzsäure auf die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Ptyalinwirkung nicht bloss abhängig ist von den Salz- oder Säuremolecülen, bezw. ihren disso-

cirten Bestandtheilen, sondern in zweiter Linie auch abhängig ist von der Menge der Stärkemolecüle. Je concentrirter nämlich die Stärke ist, um so concentrirter können auch die Salzlösungen sein, ehe sie hemmend wirken; oder anders ausgedrückt: Kochsalzlösungen derselben Concentration wirken unter sonst gleichen Bedingungen hemmend auf die Verzuckerung dünner Stärkegemische, fördernd auf die Verzuckerung dicker Stärkegemische. Hiermit lösen sich leicht meine, so wie Nasse's widersprechende Angaben.

Zum Beweise dieser soeben aufgestellten Sätze lasse ich einige weitere Versuche folgen.

Versuch 3.

Mit NaCl und Stärke von 4 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 8% in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton resp. Zuckermenge nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{64}$ normal	—	$\frac{1}{128}$ n	0,045%	6	Befördern alle.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{32}$ normal	—	$\frac{1}{64}$ n	0,09 %	6	
4	—	5 NaCl $\frac{1}{16}$ normal	—	$\frac{1}{32}$ n	0,17 %	4 ½	
5	—	5 NaCl $\frac{1}{8}$ normal	—	$\frac{1}{16}$ n	0,35 %	4	
6	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	3 ½	
7	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,5 %	3	
8	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	2 ½	
9	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	2 ½	
10	—	5 NaCl $\frac{4}{1}$ normal	—	$\frac{2}{1}$ n	11,6 %	2 ¼	

Bei Stärke von 4 % befördert sogar eine Kochsalzlösung von 11,6 % die Verzuckerung noch deutlich. Es ist ferner bemerkenswerth, in welch' bedeutender Weise selbst die ganz schwachen Kochsalzlösungen die Fermentwirkung unterstützen.

Versuch 4.

Mit NaCl und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Salzgehalt der Mischungen: Normal-	Salzgehalt der Mischungen: Procentual-	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	3	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{64}$ normal	—	$\frac{1}{128}$ n	0,045%	9	Befördern.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{32}$ normal	—	$\frac{1}{64}$ n	0,09 %	10	
4	—	5 NaCl $\frac{1}{16}$ normal	—	$\frac{1}{32}$ n	0,17 %	9	
5	—	5 NaCl $\frac{1}{8}$ normal	—	$\frac{1}{16}$ n	0,35 %	8	
6	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	7	
7	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,5 %	5	
8	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	3,5	
9	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	2	Hemmen.
10	—	5 NaCl $\frac{4}{1}$ normal	—	$\frac{2}{1}$ n	11,6 %	2	

Bei Stärkegemischen von 2 % ist der hemmende Einfluss des Kochsalzes schon deutlich bei 5,8 % Salzgehalt. Schwache Lösungen dagegen befördern nach wie vor sehr bedeutend.

Versuch 5.

Mit NaCl und Stärke von 1 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 2% in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Salzgehalt der Mischungen: Normal-	Salzgehalt der Mischungen: Procentual-	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	5	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{64}$ normal	—	$\frac{1}{128}$ n	0,045%	12	Befördern.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{32}$ normal	—	$\frac{1}{64}$ n	0,09 %	13	
4	—	5 NaCl $\frac{1}{16}$ normal	—	$\frac{1}{32}$ n	0,17 %	11	
5	—	5 NaCl $\frac{1}{8}$ normal	—	$\frac{1}{16}$ n	0,35 %	9	
6	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	7	

(Fortsetzung.)

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 2 % in ccm	NaCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
7	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,5 %	4	Hemmen.
8	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	3½	
9	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	3	
10	—	5 NaCl $\frac{4}{1}$ normal	—	$\frac{2}{1}$ n	11,6 %	2	

Bei Stärkegemischen von 1 % hemmt schon eine 1,5 procentige Salzconcentration deutlich; schwache befördern ungemein stark.

In Fig. 1, 2 und 3 auf folgender Seite sind die Versuche 3, 4 und 5 in Curven wiedergegeben. Auf der Horizontalen (0-NaCl) sind die Salzconcentrationen verzeichnet. Auf der Senkrechten (0 — 8) sind die Farbenwerthe der gebildeten Zuckermengen vermerkt. Die Horizontale „St“ gibt bei jedem Versuch die Höhe der gebildeten Zuckermenge im Stärkekleister ohne Salzzusatz an. Zwischen $\frac{1}{16}$ und $\frac{1}{8}$ n bei *a*, ebenso zwischen $\frac{1}{1}$ und $\frac{2}{1}$ n bei *b* ist die Curve unterbrochen dargestellt, da sie sich sonst zu weit ausgedehnt hätte. Ausserdem sind die Curven von $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{1}$ n aus demselben Grunde stark verkürzt.

Diese Versuche beweisen den oben (S. 9) ausgesprochenen Satz und zeigen zugleich, dass die von mir verwendeten Fermentmengen innerhalb derselben Zeit um so mehr Stärke in Zucker verwandeln, je dünner die Stärkelösungen sind. (Vgl. die Horizontalen *St* in Fig. 1, 2 und 3.) Diese Thatsache habe ich regelmässig und ganz ausnahmslos beobachtet, auch noch durch besondere, darauf hingerichtete Versuche erhärtet. So zeigten z. B. in einem derartigen Versuche die Gläschen nach 10 Minuten langer Einwirkung von je 0,3 cm Fermentmischung in 4, 2 und 1 procentigen Stärkekleistermischungen, bezw. die Farben 2, 3 und 4.

Offenbar kann in den dünnen Stärkelösungen, in welchen die Stärkemolecüle wohl viel leichter beweglich sind, das Ferment besser zu ihnen heran, als in den dicken. Andererseits schützen

aber diese wiederum bei Salzzusatz das Ferment von dem Einfluss dieses Stoffes. Sie wirken gewissermaassen „einhüllend“.

Ob hierbei eine Art chemischer Verbindung oder Bindung der Salz- und Stärkemolecüle stattfindet, wie Aehnliches von den Eiweiss-

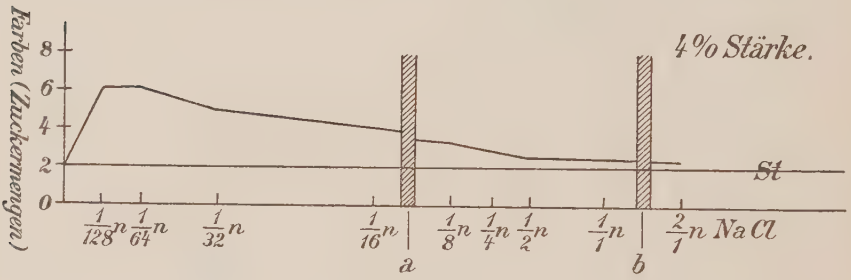

Fig. 1.

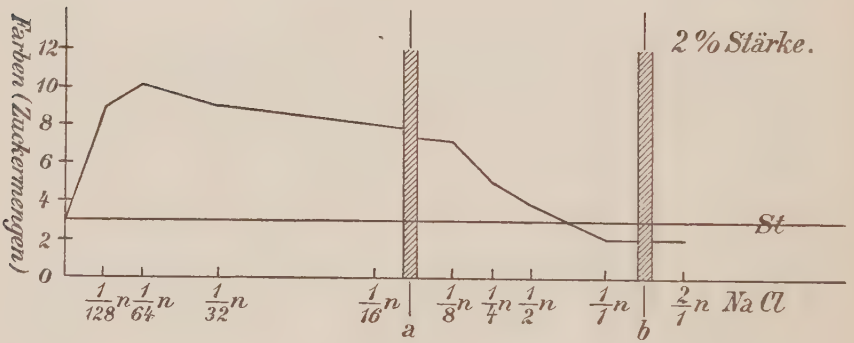

Fig. 2.

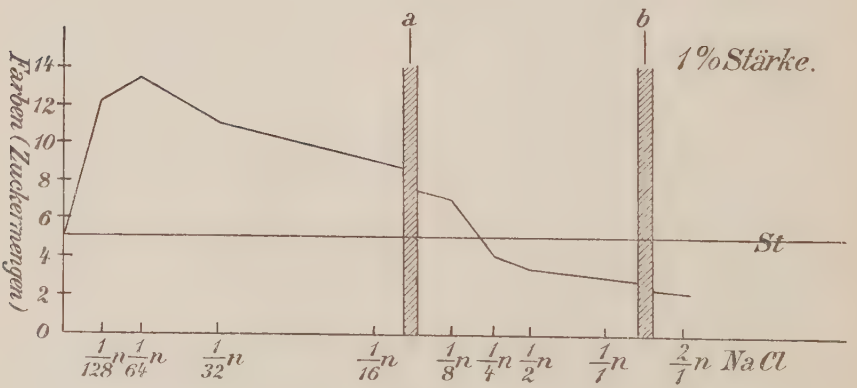

Fig. 3.

körpern, bezw. Peptonen und Säuren[1]) bekannt ist, darüber will ich mir ein Urtheil nicht erlauben. Jedenfalls aber haben die beiden Vorgänge ausserordentlich viel Aehnliches.

So weit mir bekannt, hat noch Niemand auf diese Thatsache hingewiesen. Nur in der Arbeit von Paschutin[2]) finden sich ähnliche Angaben. Einmal brachte Paschutin gleiche Fermentmengen mit verschiedenen Mengen von gleich concentrirtem Stärkekleister zusammen und fand, was man wohl voraussehen konnte, eine Bildung von mehr Zucker in denjenigen Gläschen, die dem Volumen nach weniger Stärke, und demnach eine procentisch stärkere Fermentlösung enthielten. Dann aber stellte er einen den unsrigen ähnlichen Versuch an, indem er gleiche Mengen Kleisters von verschiedener Concentration mit gleichen Fermentmengen mischte. Er liess dann in diesem (wie in dem ersten) Versuch das Ferment allerdings nur 20 Secunden einwirken und fand, „dass die Verwandlung desto prägnanter ist, je höher der Procentgehalt des Kleisters war".

Letztere Angabe konnte, obwohl sie von mir und schon vorher von Herrn Prof. Grützner und Andern nachgeprüft wurde, von uns nicht bestätigt werden, auch wenn wir genau nach den Angaben Paschutin's verfuhren. Sowohl bei dieser ausserordentlich kurz dauernden Einwirkung des Speichels (von 20 Secunden), was den Versuch in hohem Maasse erschwerte, als auch bei einer länger dauernden von 5—10 Minuten, sahen wir stets, dass aus der dickeren Stärke weniger Zucker gebildet wurde als aus der dünneren, genauer gesagt, dass die mit ihr beschickten Gläschen beim Kochen mit Kalilauge nicht so dunkelgelb wurden, als diejenigen mit der dünneren Stärke.

Was die Ursache des verschiedenen Erfolges bei Paschutin und bei uns anlangt, so kann ich darüber keine bestimmten Angaben machen. Die Art der Fermentes, vielleicht auch die Art und Zubereitung der Stärke können möglicher Weise die verschiedenen Erfolge erklären. Auch hat Paschutin vielleicht wesentlich nur auf den Anfang der Gelbfärbung sein Augenmerk gerichtet, während wir stets die Gläschen erst mit einander verglichen, wenn sie ein paar Minuten im kochenden Wasser gestanden hatten.

1) Vgl. hierüber Brücke, Vorlesungen über Physiologie Bd. 1 S. 297, 1874 und die S. 277 erwähnte Arbeit von Langley und Eves.

2) Siehe oben S. 3 und S. 328 in der betreffenden Abhandlung.

Bei dem ersten Versuch von Paschutin hingegen mit gleichen Ferment-, aber verschiedenen Stärkemengen erhielten wir dieselben Ergebnisse, wie jener Forscher; die concentrirte Fermentlösung wirkte stärker, wie Aehnliches auch Grützner[1]) bei seinen Untersuchungen über die Wirkung verschieden starker Pepsinlösungen gesehen hatte. Dieselbe Menge Ferment in dünner Lösung (also in einem grossen Volumen Flüssigkeit) wirkte nicht so stark verdauend, als eben so viel Ferment in stärkerer Lösung (also in einem kleineren Volumen Flüssigkeit). Selbstverständlich gelten alle diese Gesetzlichkeiten, was auch Paschutin mit Recht hervorhebt, nur innerhalb gewisser, wenn auch sehr weiter Grenzen.

3. Die Wirkungen von Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodnatrium auf die Umwandlung von Stärke durch Speichel mit einander verglichen.

Versuch 6.

Mit NaF (42,0 Moleculargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	NaF- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaF $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,5 %	7	Befördern.
3	—	5 NaF $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,02 %	7	
4	—	5 NaF 1 normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,05 %	8	

Sämmtliche Concentrationen haben stark befördert, und merkwürdiger Weise die starken besser, als die schwachen. Eine Concentration von $\frac{1}{1}$ normal Salzgehalt konnte nicht mehr versucht werden, weil das Salz sich nur etwa bis 4 % löst.

1) Grützner, Neue Untersuchungen über die Bildung u. s. w. des Pepsins S. 14. Breslau 1875.

Versuch 7.

Mit NaBr (103,0 Moleculargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	NaBr- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,27 %	6	Befördern.
3	—	5 NaBr $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	2,5 %	5	Befördern.
4	—	5 NaBr $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,0 %	4	Befördern.
5	—	5 NaBr $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	10,0 %	1	Hemmt.

Eine $\frac{1}{1}$ normal NaBr-Lösung hemmt stark.

Versuch 8.

Mit NaJ (150,0 Moleculargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	NaJ- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,9 %	6	Befördern.
3	—	5 NaJ $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	3,7 %	5	Befördern.
4	—	5 NaJ $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	7,5 %	1,5	Hemmen.
5	—	5 NaJ $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	15,0 %	1	Hemmen.

Wie aus den Farbenwerthen der Versuche 6—9 leicht zu entnehmen ist, hat unter den 3 Halogenverbindungen des Natriums, die in dem Versuch aufgeführt sind, diejenige des Chlors am besten, diejenige des Jods am wenigsten die Verzuckerung befördert. Dass die Fluorverbindung noch mehr als die Chlorverbindung des Natriums die Saccharification begünstigt, zeigt der folgende Versuch 10, der aus einer Reihe von ähnlichen Versuchen, welche gleiche Resultate ergaben, herausgenommen ist.

Versuch 9.

Mit NaCl, NaBr und NaJ und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,7 %	7	Befördern.
3	—	5 NaCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,4 %	6	Befördern.
4	—	5 NaCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	3,5	Befördern.
5	—	5 NaCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	5,8 %	1,5	Hemmt.
6	—	5 NaBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,27 %	5,5	Befördern.
7	—	5 NaBr $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	2,5 %	5	Befördern.
8	—	5 NaBr $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,0 %	3	Befördern.
9	—	5 NaBr $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	10,0 %	1,3	Hemmt.
10	—	5 NaJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,8 %	4,5	Befördern.
11	—	5 NaJ $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	3,6 %	4	Befördern.
12	—	5 NaJ $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	7,5 %	1	Hemmen.
13	—	5 NaJ $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	15,0 %	0,5	Hemmen.

Versuch 10.

Mit NaF, NaCl, NaBr und NaJ und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaF 1 normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,05 %	5	Befördern.
3	—	5 NaCl 1 normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	4	Befördern.
4	—	5 NaBr 1 normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,0 %	3	Befördern.
5	—	5 NaJ 1 normal	—	$\frac{1}{2}$ n	7,5 %	1	Hemmt.

In Figur 4 ist die Wirkung der Halogenverbindungen des Natriums, wie sich dieselbe aus den Versuchen 9, 10 und anderen ergibt, dargestellt; es gilt auch für diese Figur das bei den Figuren 1, 2 und 3 schon Gesagte. Die Horizontale in der Höhe von 2 gibt die Menge des gebildeten Zuckers bei Stärke von 2 % ohne Salzzusatz an. Ein Blick auf diese Curven zeigt, wie schwache Salzconcentrationen in hohem Maasse fördern. Ebenso aber zeigt auch die Figur den Unterschied der verschiedenen Salze in ihrer Einwirkung auf die Zuckerbildung durch den Speichel. Das Fluornatrium wirkt am besten, namentlich in verhältnissmässig starken Lösungen, dann folgen

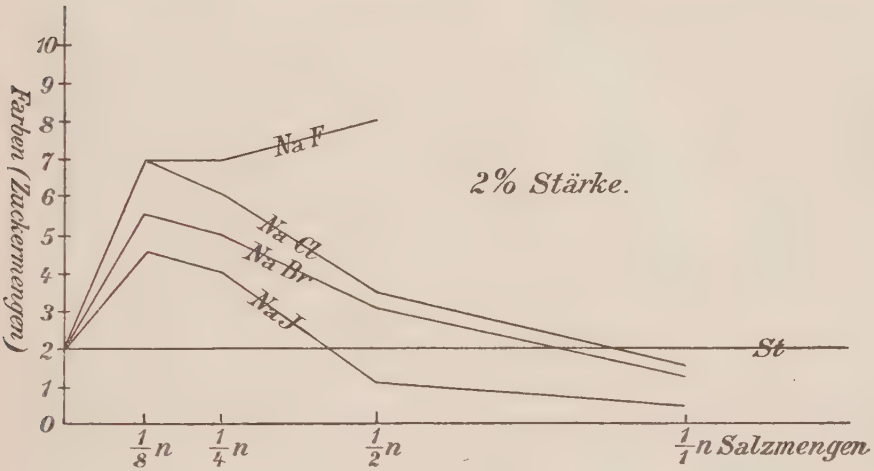

Fig. 4.

der Reihe nach Chlor-, Brom- und Jodnatrium. Dieses letzte hemmt schon verhältnissmässig früh (zwischen $\frac{1}{4}$ n und $\frac{1}{2}$ n, das ist etwa 5 %); Chlor- und Bromnatrium, die in ihren Wirkungen einander ziemlich ähnlich sind, aber erst viel später (zwischen $\frac{1}{2}$ n und $\frac{1}{1}$ n, das ist etwa 4, bezw. 8 %).

Ganz Aehnliches haben übrigens Grützner und Pfleiderer[1]) für das Pepsin und Lörcher[2]) für das Labferment gefunden.

---

1) Pflüger's Archiv Bd. 66 S. 605. 1897.
2) Ebenda Bd. 69 S. 141. 1897.

4. Die Wirkung von Chlor-, Brom- und Jodkalium auf die Umwandlung der Stärke durch Speichel.

Hierüber geben folgende Versuche Aufschluss.

Versuch 11.

Mit KCl (74,4 Molekulargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 KCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,9 %	8	Befördern.
3	—	5 KCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,9 %	6	
4	—	5 KCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	3,7 %	6	
5	—	5 KCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	7,4 %	4	

Versuch 12.

Mit KBr (119,0 Molekulargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual-Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 KBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,48 %	6	Befördern.
3	—	5 KBr $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	2,96 %	4	
4	—	5 KBr $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,95 %	4	
5	—	5 KBr $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	11,9 %	4	

Versuch 13.

Mit KJ (166,0 Molekulargewicht) und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	KJ- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 KJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	2,6 %	4	Befördern.
3	—	5 KJ $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	4,1 %	3	
4	—	5 KJ $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	8,3 %	3	
5	—	5 KJ $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	16,6 %	1	Hemmt.

Versuch 14.

Mit KCl, KBr und KJ und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Prozentual Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 KCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	0,9 %	8	Befördern.
3	—	5 KCl $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	1,9 %	7	
4	—	5 KCl $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	3,7 %	6	
5	—	5 KCl $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	7,4 %	4	
6	—	5 KBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	1,48 %	6	Befördern.
7	—	5 KBr $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	2,96 %	6	
8	—	5 KBr $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,95 %	5	
9	—	5 KBr $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	11,9 %	4	
10	—	5 KJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{8}$ n	2,6 %	4	Befördern.
11	—	5 KJ $\frac{1}{2}$ normal	—	$\frac{1}{4}$ n	4,1 %	3,5	
12	—	5 KJ $\frac{1}{1}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	8,3 %	3	
13	—	5 KJ $\frac{2}{1}$ normal	—	$\frac{1}{1}$ n	16,6 %	1	Hemmt.

Wie bei den Halogenverbindungen des Natriums ist auch bei denen des Kaliums die Jodverbindung die am meisten schädigende. Während die $\frac{1}{1}$ normal Lösungen von KCl und KBr die Verzuckerung noch befördern, hemmt eine $\frac{1}{1}$ normal Lösung des KJ schon deutlich. Vorstehender Versuch 14 auf Seite 19 zeigt die 3 Salze mit einander verglichen und ist in Figur 5 in Curven wiedergegeben.

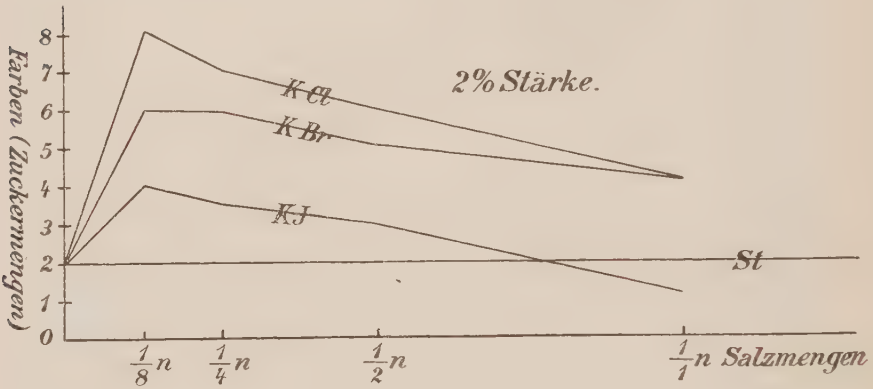

Fig. 5.

Versuch 15.

Mit NaCl, NaBr und NaJ einerseits und KCl, KBr und KJ andererseits und Stärke von 2 %.

Nummer der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Salz- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Salzgehalt der Mischungen	Procentual Salzgehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Minuten	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 NaCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	2,9 %	5	Befördern.
3	—	5 NaBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,0 %	4	Befördern.
4	—	5 NaJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	7,5 %	1,5	Hemmt.
5	—	5 KCl $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	3,7 %	7	Befördern.
6	—	5 KBr $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	5,95 %	6	Befördern.
7	—	5 KJ $\frac{1}{4}$ normal	—	$\frac{1}{2}$ n	8,3 %	3	Befördern.

Die Wirkung der Kalisalze unterscheidet sich von derjenigen der gleichartigen Natronsalze merkwürdiger Weise dadurch, dass sie durchweg die Speichelwirkung besser unterstützen als diese, und dass namentlich die Kalisalzlösungen viel stärker sein dürfen, ohne zu schädigen, als die entsprechenden Natronsalze. So befördert eine KCl-Lösung von $\frac{1}{1}$ normal Salzgehalt = 7,4 % KCl die Verzuckerung bedeutend, während eine NaCl-Lösung von $\frac{1}{1}$ normal Salzgehalt = 5,8 % bei einem 2 procentigen Stärkekleister unter sonst gleichen Bedingungen schon deutlich hemmt.

5. Wirkung von Basen auf die Umwandlung von Stärke durch Speichel.

Die, wie schon oben erwähnt, gewöhnliche Angabe, dass die Ptyalinwirkung wesentlich in alkalischer Lösung gut von statten gehe und durch diese unterstützt werde, konnte ich nicht bestätigen. Vielmehr fand ich, dass jede, auch die schwächste alkalische Reaction unter allen Umständen hemmend auf die Verzuckerung der Stärke einwirkte. Meine Versuche stellte ich mit Kali- und Natronlauge und mit Ammoniak an. Am stärksten schädigend wirkte die Kalilauge, weniger die Natronlauge und noch weniger das Ammoniak, wie folgende Versuche beweisen.

Versuch 16.

Mit KOH (56,0 Molekulargewicht) und Stärke von 2 %.

Nr. der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	KOH- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Basengehalt der Mischungen	Procentual-Basengehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	7	
2	—	5 KOH $\frac{1}{10000}$ normal	—	$\frac{1}{20000}$ n	0,00028 %	5	Hemmen.
3	—	5 KOH $\frac{1}{5000}$ normal	—	$\frac{1}{10000}$ n	0,0005 %	2	
4	—	5 KOH $\frac{1}{2500}$ normal	—	$\frac{1}{5000}$ n	0,001 %	2	
5	—	5 KOH $\frac{1}{500}$ normal	—	$\frac{1}{1000}$ n	0,005 %	½	
6	—	5 KOH $\frac{1}{50}$ normal	—	$\frac{1}{100}$ n	0,056 %	0	

Von etwa $\frac{1}{500}$ n an war die Reaction der Stärkegemische auf empfindliches Lakmuspapier unwirksam, während die reinen Lösungen bis über $\frac{1}{2000}$ n auf mein Lakmuspapier alkalisch reagirten.

Weitere Einzelversuche mit NaOH und NH_3 theile ich im Speciellen nicht mit, da sie im Wesentlichen dieselben Ergebnisse wie Versuch 16 lieferten, sondern nur einen Vergleichsversuch zwischen allen drei Basen (s. Versuch 17), der übrigens, so wie alle folgenden Versuche mit einem neuen, stärker wirkenden Speichelgemisch angestellt wurde.

Versuch 17.

Mit KOH, NaOH, NH_3 und Stärke von 2 %.

Nr. der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	Basen- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal- Basengehalt der Mischungen	Procentual- Basengehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	8	
2	—	5 KOH $\frac{1}{5000}$ normal	—	$\frac{1}{10000}$ n	0,0005 %	6	Hemmen.
3	—	5 KOH $\frac{1}{2500}$ normal	—	$\frac{1}{5000}$ n	0,001 %	5	
4	—	5 NaOH $\frac{1}{5000}$ normal	—	$\frac{1}{10000}$ n	0,0004 %	7	
5	—	5 NaOH $\frac{1}{2500}$ normal	—	$\frac{1}{5000}$ n	0,0008 %	$6^1/_2$	
6	—	5 NH_3 $\frac{1}{5000}$ normal	—	$\frac{1}{10000}$ n	0,00017 %	$7^1/_2$	
7	—	5 NH_3 $\frac{1}{2500}$ normal	—	$\frac{1}{5000}$ n	0,0003 %	$7^1/_2$	

Die Reaction sämmtlicher Gläschen ist gegenüber Lakmus neutral.

Selbst die schwächsten alkalischen Lösungen zeigten sich niemals förderlich. Eine Verdünnung von 1 : 20000 normal, die auf Lakmuspapier nicht mehr alkalisch reagirte, hemmte, wie in Versuch 16 zu erkennen ist, noch deutlich. Wie alkalische Salze wirken, habe ich nicht näher untersucht, doch habe ich mich von der Richtigkeit der Schierbeck'schen Angaben überzeugt, dass auch sie, wenn auch lange nicht in so hohem Maasse wie die fixen Alkalien, doch unter allen Umständen schädigend wirken. Es muss hiernach auf das Allerentschiedenste mit der alten Angabe gebrochen werden, dass der Mundspeichel am besten in alkalischer Reaction wirke.

Ich muss mich hier durchweg der Ansicht von Schierbeck anschliessen, welcher, wie schon oben erwähnt wurde, die gleiche Anschauung vertritt und namentlich die fördernde Wirkung der Kohlensäure auf neutralen oder alkalisch reagirenden Speichel nachgewiesen hat. Es muss also in Zukunft der Satz gelten: Das Speichelferment wird durch keinerlei alkalische Reaction unterstützt, sondern im Gegentheil geschädigt.

6. Wirkung der Säuren auf die Umwandlung der Stärke durch Speichel.

Obwohl bereits frühere Angaben dahin gingen, dass schwache Säuren die Ptyalinwirkung nicht hemmten, so ist es doch erst von Schierbeck für Kohlensäure, und von Chittenden, Griswold und Ely[1]) für Salzsäure bewiesen worden, dass schwach saure Reaction die Speichelwirkung unterstützt.

Dass diese Angaben an und für sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich haben, geht — nebenbei bemerkt — aus folgender Thatsache hervor. Verschiedene Forscher wie Kjeldahl[2]), Soxhlet[3]) und Andere haben unzweifelhaft nachgewiesen, dass pflanzliche diastatische Fermente bei weitem am besten in schwach saurer Reaction ihre Wirkung entfalten. Am deutlichsten tritt diese befördernde Wirkung dann hervor, wenn die angewendete Stärke, was nicht selten vorkommt, schwach alkalisch reagirt. Dann wirkt die Diastase allein fast gar nicht; fügt man ihr aber geringe Säuremengen hinzu, welche eine wenn auch noch so schwach saure Reaction der Gemische zur Folge haben, so beobachtet man eine stark saccharificirende Wirkung.

Dass nun ganz Aehnliches auch von dem Mundspeichel gilt, lehren meine gleich mitzutheilenden Versuche. Ich prüfte Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Essigsäure und stellte die meisten Versuche mit der stärksten und uns am meisten interessirenden Salzsäure an. Sie seien desshalb auch an erster Stelle erwähnt.

---

1) American. chem. Journal 1881 und 1882, citirt nach Schierbeck, Scandinavisches Archiv für Physiologie Bd. 3 S. 344 (363), 1892, woselbst auch die weitere Literatur zusammengestellt ist.

2) Mittheilungen des Carlsberger Laboratoriums 1879 (schwedisch).

3) Zeitschrift der Vereine für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches Bd. 31 S. 656, 1881. (Citirt nach Schierbeck.)

Versuch 18.

Mit HCl (36,3 Molekulargewicht) und Stärke von 4 %.

Nr. der Gläschen	Stärkekleister von 8% in ccm	HCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal- Säuregehalt der Mischungen	Prozentual- Säuregehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 20 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	—	5 HCl $\frac{1}{200}$ normal	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %	12	Befördern.
3	—	5 HCl $\frac{1}{100}$ normal	—	$\frac{1}{200}$ n	0,018 %	10	Befördern.
4	—	5 HCl $\frac{1}{50}$ normal	—	$\frac{1}{100}$ n	0,036 %	1	Hemmen.
5	—	5 HCl $\frac{1}{25}$ normal	—	$\frac{1}{50}$ n	0,0725 %	½	Hemmen.
6	—	5 HCl $\frac{1}{12,5}$ normal	—	$\frac{1}{25}$ n	0,145 %	0	Hemmen.

Versuch 19.

Mit HCl und Stärke von 2 %.

Nr. der Gläschen	Stärkekleister von 4% in ccm	HCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal- Säuregehalt der Mischungen	Prozentual- Säuregehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 HCl	0,3	0	0	4	
2	—	5 HCl $\frac{1}{1000}$ normal	—	$\frac{1}{2000}$ n	0,0018 %	12	Befördern.
3	—	5 HCl $\frac{1}{500}$ normal	—	$\frac{1}{1000}$ n	0,003 %	13	Befördern.
4	—	5 HCl $\frac{1}{200}$ normal	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %	12	Befördern.
5	—	5 HCl $\frac{1}{100}$ normal	—	$\frac{1}{200}$ n	0,018 %	0	Hemmen.
6	—	5 HCl $\frac{1}{50}$ normal	—	$\frac{1}{100}$ n	0,03 %	0	Hemmen.
7	—	5 HCl $\frac{1}{25}$ normal	—	$\frac{1}{50}$ n	0,07 %	0	Hemmen.

Versuch 20.

Mit HCl und Stärke von 1 %.

Nr. der Gläschen	Stärkekleister von 2% in ccm	HCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichelgemisch in ccm	Normal-Säuregehalt der Mischungen	Procentual-Säuregehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5	5 H_2O	0,3	0	0	5	
2	—	5 HCl $\frac{1}{800}$ normal	—	$\frac{1}{1600}$ n	0,002 %	6	Befördern.
3	—	5 HCl $\frac{1}{400}$ normal	—	$\frac{1}{800}$ n	0,004 %	6	Befördern.
4	—	5 HCl $\frac{1}{200}$ normal	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %		Hemmen.
5	—	5 HCl $\frac{1}{100}$ normal	—	$\frac{1}{200}$ n	0,018 %	0	Hemmen.

Figur 6, 7 und 8 auf Seite 302 stellen die Ergebnisse des Versuches 20 a graphisch dar. Zu ihrem Verständniss sei auf die Erklärung der früheren Figuren verwiesen und noch einmal besonders bemerkt, dass der Stärkekleister stets neutral reagirte.

Es ergab sich hiernach für diese Säure, welche als die stärkste aller uns bekannten Säuren und als Bestandtheil des Magensaftes ganz besonderes Interesse hat, dass schwache Lösungen in hohem Maasse die Ptyalinwirkung unterstützen, dass stärkere sie dagegen, wie schon früher bekannt, in gleicher Weise hemmen bezw. ganz aufheben. Ausserdem zeigte sich, wie schon bei den Versuchen mit Kochsalz erwähnt wurde (vergl. Fig. 1, 2 und 3 mit 6, 7 und 8), dass die Hemmung um so später, d. h. bei um so stärkerer Säureconcentration, eintrat, je dicker der Stärkekleister war. Es trat bei einer 4procentigen Stärkekleisterlösung Beförderung bei einem Säuregehalt von $\frac{1}{200}$ normal ein, bei einem 2procentigen Stärkekleister hemmte $\frac{1}{200}$ normal Säuregehalt schon sehr stark; $\frac{1}{400}$ normal beförderte intensiv. Bei einem 1procentigen Stärkekleister war dagegen $\frac{1}{400}$ normal Säuregehalt schon hinreichend, um die Umsetzung der Stärke in Zucker hintanzuhalten. Erst bei $\frac{1}{800}$ normal Säuregehalt trat Beförderung der Umsetzung der Stärke in Zucker ein. Die Curvenzüge der Figuren 6, 7 und 8 zeigen diese Verhältnisse sehr

Versuch 20 a.

Mit HCl und Stärkekleister von 4 %, 2 % und 1 %.

Nummer der Gläschen	Stärke-kleister	HCl- bezw. H_2O-Mengen in ccm	Speichel-gemisch in ccm	Normal-Säuregehalt der Mischungen	Procen-tual-Säuregehalt der Mischungen	Erzielter Farbenton nach 10 Min.	
1	5 ccm 8%	5 H_2O	0,3	0	0	2	
2	5 ccm 8%	5 HCl $\frac{1}{800}$ n	—	$\frac{1}{1600}$ n	0,002 %	4[1]	
3	5 ccm 8%	5 HCl $\frac{1}{400}$ n	—	$\frac{1}{800}$ n	0,004 %	5	Befördern.
4	5 ccm 8%	5 HCl $\frac{1}{200}$ n	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %	6	Befördern.
5	5 ccm 8%	5 HCl $\frac{1}{100}$ n	—	$\frac{1}{200}$ n	0,018 %	6	Befördern.
6	5 ccm 8%	5 HCl $\frac{1}{50}$ n	—	$\frac{1}{100}$ n	0,036 %	$1\frac{1}{2}$	Hemmt.
7	5 ccm 4%	5 H_2O	—	0	0	4	
8	5 ccm 4%	5 HCl $\frac{1}{800}$ n	—	$\frac{1}{1600}$ n	0,002 %	8	Befördern.
9	5 ccm 4%	5 HCl $\frac{1}{400}$ n	—	$\frac{1}{800}$ n	0,004 %	12	Befördern.
10	5 ccm 4%	5 HCl $\frac{1}{200}$ n	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %	12	Befördern.
11	5 ccm 4%	5 HCl $\frac{1}{100}$ n	—	$\frac{1}{200}$ n	0,018 %	3	Hemmt.
12	5 ccm 2%	5 H_2O	—	0	0	6	
13	5 ccm 2%	5 HCl $\frac{1}{800}$ n	—	$\frac{1}{1600}$ n	0,002 %	13	Befördern.
14	5 ccm 2%	5 HCl $\frac{1}{400}$ n	—	$\frac{1}{800}$ n	0,004 %	14	Befördern.
15	5 ccm 2%	5 HCl $\frac{1}{200}$ n	—	$\frac{1}{400}$ n	0,009 %	4	Hemmt.

schön und übersichtlich und besser als die ganz ähnlichen in den Figuren 1, 2 und 3, weil die letzteren viel kürzer sind und die Wirkungen sämmtlicher Säuregemische deutlich und unverkürzt übersehen lassen.

---

1) $\frac{1}{1600}$ Normal-Lösung reagirte nur noch ganz schwach sauer gegenüber Lakmuspapier, während die Mischungen mit neutral reagirendem Stärkekleister ihre saure Reaction schon bei stärkerem Säuregehalt verloren.

Ich untersuchte dann weiter, wie oben kurz mitgetheilt, noch verschiedene andere Säuren. Alle wirkten in schwachen Lösungen befördernd, in stärkeren natürlich hemmend. Es würde den Leser

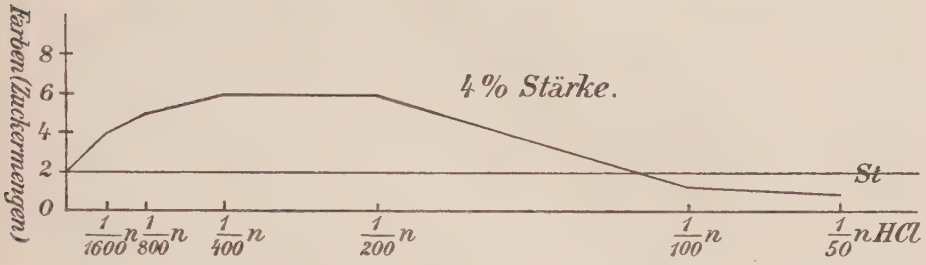

Fig. 6.

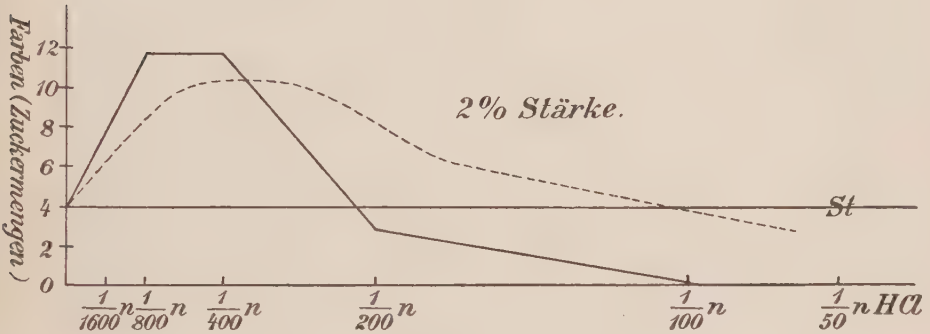

Fig. 7.

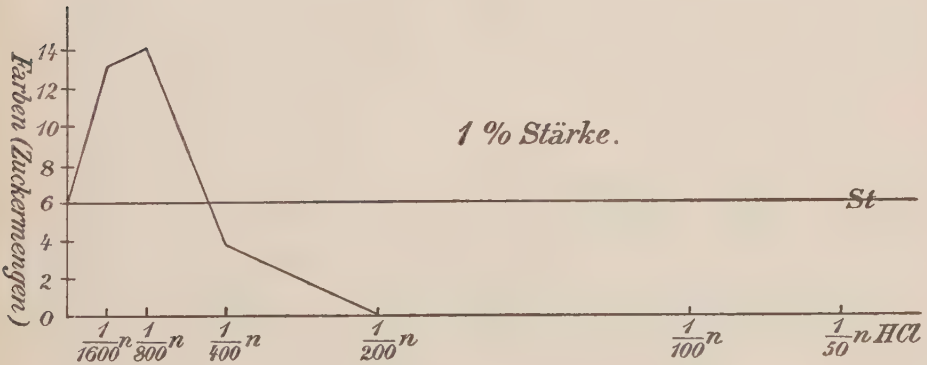

Fig. 8.

ermüden, wenn ich alle meine einzelnen Versuchsreihen ausführlich mittheilen wollte. Es möge also die Bemerkung genügen, dass alle von uns untersuchten Säuren auf Stärkekleister von

2 % von etwa $\frac{1}{500}$ n abwärts in hohem Grade befördernd wirkten und je nach der Stärke der Säure verschieden schnell ihre befördernde Wirkung einstellten.

Am lehrreichsten ist ein Vergleich zwischen Salzsäure und Essigsäure, wie er in der Figur 7 graphisch dargestellt ist. Die ausgezogene Curve zeigt die Beförderung der Fermentwirkung durch die Salzsäure, die punktirte, aus verschiedenen Versuchen zusammengesetzt, diejenige der Essigsäure.

Zunächst zeigt sich, dass die Essigsäure in schwachen Lösungen unter der Salzsäure, wenn auch manchmal nur sehr wenig, zurückbleibt, in stärkeren sie dagegen übertrifft. Ferner sieht man, dass verhältnissmässig starke Essigsäuregemische (bis zu $\frac{1}{100}$ n hin) die Verzuckerung befördern, während eben so starke Salzsäurelösungen sie schon ganz und gar hemmen. Aehnliches gilt von anderen schwachen und starken Säuren.

Es ist lehrreich, hier die Wirkung einer schwachen Säure (Essigsäure) auf dünnen Stärkekleister von 2 % (s. Fig. 7) zu vergleichen mit der einer starken (Salzsäure) auf dicken von 4 % (s. Fig. 6). Die Curvenzüge sind einander ausserordentlich ähnlich. Beide Curven steigen nicht so hoch an und erreichen viel später die horizontale St, d. h. hemmen erst in viel stärkerer Concentration. In dem ersten Fall ist die unterstützende Wirkung der schwachen Säure auf das Ferment an und für sich schwach, in dem zweiten dagegen wird die unterstützende Wirkung der starken Säure durch die dicke Stärke [1]) abgeschwächt.

---

1) Weitere vergleichende Untersuchungen mit verschieden starken Säuren und verschiedenen Stärkegemischen sind erwünscht. Sie sind augenblicklich im Gange, aber noch nicht abgeschlossen. Im Wesentlichen trifft man auf Verhältnisse wie in Fig. 7 bei Salz- und bei Essigsäure. Wie ferner Säuren im Verein mit Salzen wirken, darüber liegen auch noch keine Untersuchungen vor.

Auch mag hier auf die Aehnlichkeit hingewiesen werden, welche besteht zwischen unseren Versuchen und der Wirkung der Säuren bei der Inversion des Rohrzuckers oder bei der Zersetzung der Ester. Es wird den Säuren hier von den Chemikern (ich halte mich an das treffliche Buch von W. Nernst, Theoret. Chemie S. 420 u. 507, Stuttgart 1898) eine katalytische Kraft zugeschrieben, indem dieselben den Verlauf der betreffenden Reaction, die auch ohne sie stattfinden könnte, stark beschleunigen. Ganz das Gleiche findet bei

Wenn ich also oben den Satz aussprach, dass jedwede, auch die schwächste alkalische Reaction, die man z. B. vermittelst empfindlichen Lakmuspapiers nicht mehr nachweisen kann, hemmend auf die Speichelthätigkeit einwirkt, so zeigt sich jetzt, dass schwach saure Reaction namentlich von starken Säuren, wie von der Salzsäure, diese Wirkung in allerhöchstem Maasse befördert.

Hiernach liegt es sehr nahe, anzunehmen, dass die Wirkung des Speichels im sauren Magensaft nicht nur nicht gehemmt, sondern bedeutend gefördert wird. Wenn man freilich die Wirkung des Speichels in einem Salzsäuregemisch untersucht, welches in seiner Stärke etwa derjenigen des Magensaftes gleichkommt, so hört unweigerlich die Speichelwirkung auf. Ehe aber diese saure Reaction in dem eben hinabgeschluckten, mit schleimigem Speichel durchsetzten Mageninhalt ganz und gar eindringt, herrschen sicherlich diejenigen Säureconcentrationen in dem Mageninhalt vor, welche die Verzuckerung der Stärke am meisten befördern. Mit doppeltem Recht kann man also jenes erste Stadium der Verdauung (natürlich nur bei denjenigen Geschöpfen, die einen diastatisch wirksamen Mundspeichel haben) das amylolytische nennen, wie dies zweckmässiger Weise von Ellenberger[1]) geschehen ist, nicht bloss, weil

---

den oben erwähnten Versuchen statt, und es sind auch hier höchstwahrscheinlich die freien Wasserstoff-Ionen, welche diese Wirkung ausüben.

Hierfür spricht, dass die Zucker bildende Wirkung des Speichels im Allgemeinen um so mehr befördert wird, je mehr Wasserstoff-Ionen sich in der Lösung befinden. Wenn freilich die Inversionsgeschwindigkeit mit der Concentration der Säuren zunimmt, so gilt das bei uns nur in sehr engen Grenzen und in um so engeren, je stärker die Säuren sind. (Siehe Fig. 7.) Wohl aber wirken unzweifelhaft die starken Säuren (wie die Salzsäure) unter sonst gleichen Bedingungen entschieden energischer als die schwachen Säuren, freilich ebenfalls nur in ziemlich engen Grenzen; denn jede stärkere Säureconcentration schädigt eben das Ferment.

Dass auch Salze allein befördernd auf Inversion des Zuckers einwirken, zeigte meines Wissens zuerst Nasse. In welcher Weise man deren befördernde Wirkung, allerdings bei Anwesenheit von Säuren, erklärt, darüber hat Arrhenius Anschauungen entwickelt, welche den oben erwähnten über die Wirkung der Wasserstoff-Ionen ähnlich sind.

Warum schliesslich die freien Alkalien die Speichelreaction hindern oder ganz aufheben, wird man einfach dadurch begründen, dass sie eben die offenbar für den Fermentationsvorgang nöthigen, beziehungsweise förderlichen Wasserstoff-Ionen durch ihre freien Hydroxyl-Ionen beseitigen. Grützner.

1) Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde Bd. 11 S. 249 und Bd. 12 S. 126, 1886 und Pflüger's Archiv Bd. 41 S. 484, 1887.

die Verzuckerung des Amylum in dem Magen weiter fortgesetzt wird, sondern weil sie sicherlich durch die Säurewirkung sogar in hohem Maasse unterstützt wird. Dies ist um so sicherer anzunehmen, als nach den interessanten und lehrreichen Untersuchungen von Ewald[1]) und Boas sich in den ersten Stunden der Verdauung im menschlichen Magen kaum Salzsäure, sondern nur die viel schwächere Milchsäure nachweisen lässt. Aber auch freie Salzsäure würde entschieden die Verzuckerung der Stärke befördern; denn lange bevor die Säure in den dicken, mit schleimigem und alkalischem Speichel durchsetzten Stärkebrei und in die gleicher Weise durchtränkten dicklichen Brocken eindringt, hat sie — wie unsere Versuche zeigen — in wenigen Minuten die Wirkung des Speichels gewiss mehr als verdoppelt.

Zum Schluss möge es mir auch an dieser Stelle gestattet sein, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Grützner, der mich bei der Ausführung meiner Arbeit andauernd mit Rath und That unterstützt hat, meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

1) Virchow's Archiv Bd. 101 S. 325. 1885.

Pierer'sche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co. in Altenburg.

Lebenslauf.

Franz Kübel, evang. Konfession, Sohn des † Universitätsprofessors Dr. theol. Rob. Kübel zu Tübingen, wurde am 7. Juni 1874 zu Herborn, Provinz Hessen-Nassau geboren. Seinen Unterricht erhielt er auf dem Gymnasium zu Tübingen und dem Lyceum zu Esslingen. Das Zeugnis der Reife erhielt er auf dem Eberhard-Ludwigsgymnasium in Stuttgart im Frühjahr 1894. Die ersten Studienjahre brachte er in Tübingen zu. Im Herbst 1896 bestand er die ärztliche Vorprüfung in Tübingen. Er besuchte die Universität zu Erlangen vom Wintersemester 1899 bis Sommersemester 1900 und kam dann wieder nach Tübingen, wo er im W.S. 1901/1902 sein medizinisches Staatsexamen beendete.